

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-221522

(P 2003-221522 A)

(43) 公開日 平成15年8月8日 (2003. 8. 8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B	67/46	C 0 9 B	67/46 A 2C056
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M	5/00 E 2H086
B 4 1 M	5/00	C 0 9 B	29/42 B 4J039
C 0 9 B	29/42	C 0 9 D	11/00
C 0 9 D	11/00	B 4 1 J	3/04 1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 3		O L	(全 3 1 頁)

(21) 出願番号 特願2002-22012(P2002-22012)

(22) 出願日 平成14年1月30日 (2002. 1. 30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク、及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 取り扱い性、臭気、安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相、耐候性、耐水性や画質面での欠点がないインク組成物を提供する。

【解決手段】 油溶性ポリマーとアゾ化合物である着色剤とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物、及びそれを含有するインク組成物。

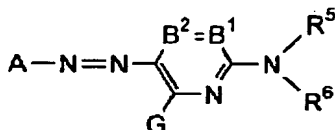
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油性ポリマーと下記一般式 (A-1) で表される着色剤とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式 (A-1)

【化 1】

一般式 (A-1)



上記一般式 (A-1) 中：A は 5 員ヘテロ環ジアゾ成分 A-NH₂ の残基を表す。B¹ 及び B² は、各々 -CR¹=、-CR²= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が -CR¹= 又は -CR²= を表す。G、R¹、R² は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル又はアリール又はヘテロ環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。R⁵、R⁶ は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していてもよい。また、R¹ と R⁵、あるいは R⁵ と R⁶ が結合して 5～6 員環を形成してもよい。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のインク組成物を用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、着色剤を含有する水系の着色微粒子分散物、前記着色微粒子分散物を含有してなるインク組成物、及び前記インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

10 【0003】 しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪く、更に、表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」ということがある。）においては、酸化性ガス（SO_x、NO_x、オゾン等）の影響により画像保存性が著しく悪いという欠点を有していた。

20 【0004】 そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭 56-157468 号、特開平 4-18468 号、同 10-110126 号、同 10-195355 号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。更に、写真画質用紙においては、前記顔料や染料を用いたインクは染み込みに乏しく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題もある。

30 【0005】 一方、特開昭 58-45272 号、特開平 6-340835 号、同 7-268254 号、同 7-268257 号、同 7-268260 号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく、退色も十分でない。さらに、写真画質用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が十分でない。

40 【0006】 以上の通り、取扱性、臭気、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、従って、インクに適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性、色調（色相）に優れ、前記写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐水性、特に画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とする着色微粒子分散物は未だ提供されていないのが現状である。

50 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供することを目的とする。本発明は、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、取扱性、臭気、安全性を備え、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生が少なく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性、特に画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録しうるインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、ノズル先端での目詰まりによる吐出不良を解消し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性、特に画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録しうるインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0008】

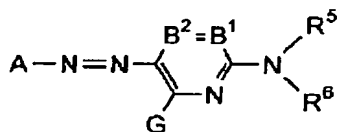
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、
 < 1 > 油性ポリマーと下記一般式（A—I）で表される着色剤とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式 (A-1)

【 0 0 0 9 】

【化2】

一般式 (A-1)



【0010】上記一般式(A-1)中:Aは5員ヘテロ環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹及びB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=又は-CR²=を表す。G、R¹、R²は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又はヘテロ環基で置換さ

(3) 特開 2003-221522
4

れたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル又はアリール又はヘテロ環チオ基基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

10 R^5 、 R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していてもよい。また、 R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。

＜２＞前記１に記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインク組成物。

20 < 3 > 前記 2 に記載のインク組成物を用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【００１１】本発明においては、更に以下の手段が好適に挙げられる。

＜４＞着色剤が油溶性であることを特徴とする前記＜１＞記載の着色微粒子分散物。

<5>着色剤の酸化電位が1.05V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする前記<1>あるいは<4>記載の着色微粒子分散物。

30 < 6 > 油性ポリマーにおける解離性基の含有量が、
0. 2 mmol / g 以上 4. 0 mmol / g 以下である
ことを特徴とする前記 < 1 > 及び前記 < 4 > から < 5 >
に記載の着色微粒子分散物。

＜ 7 ＞ 油溶性ポリマーの解離性性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記＜ 6 ＞に記載の着色微粒子分散物。

＜ 8 ＞ 油溶性ポリマーがビニルポリマーであることを特徴とする前記＜ 1 ＞及び前記＜ 4 ＞から＜ 7 ＞に記載の着色微粒子分散物。

＜ 9 ＞着色微粒子が、着色剤と油溶性ポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び、水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させること、のいずれかにより製造される前記＜ 1 ＞及び前記＜ 4 ＞から＜ 8 ＞に記載の着色微粒子分散物。

<10>前記<4>から<9>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とする水性インク。

＜１１＞前記＜１０＞に記載のインクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、水性インク及びインクジェット記録方法について説

明する。

【0013】(着色微粒子分散物) 前記本発明の着色微粒子分散物は、着色剤と油性ポリマーとを少なくとも含む着色微粒子を水性媒体に分散してなり、前記着色微粒子分散物は、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒やマゼンタ以外の色にする、あるいは色調の調節のためにその他の着色剤が含まれていても良い。更に詳しく述べると、前記着色微粒子分散物とは、着色剤と油性ポリマーと、必要に応じて疎水性高沸点有機溶媒やその他の着色剤が、水性媒体中に微粒子状の油滴として分散された、いわゆる乳化分散物状態になっているものである。なお、本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて添加剤などを添加したものを意味する。

【0014】—着色剤—

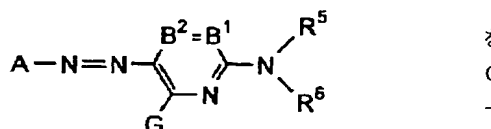
本発明のインクジェット記録用インク組成物において使用する着色剤は、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として有するアゾ着色剤であり、中でも下記一般式(A-1)で表されるものが好ましい。

一般式(A-1)

【0015】

【化3】

一般式(A-1)



【0016】一般式(A-1)において、Aは5員ヘテロ環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。該5員ヘテロ環のヘテロ原子の例には、N、O、及びSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員ヘテロ環であり、ヘテロ環に脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環が縮合していてもよい。Aの好ましいヘテロ環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各ヘテロ環基は更に置換基を有していてもよい。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0017】

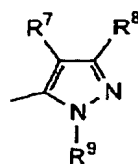
【化4】

(4)

特開2003-221522

6

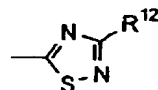
一般式(a)



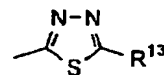
(b)



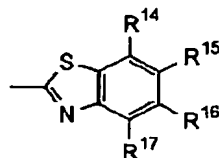
(c)



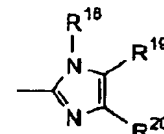
(d)



(e)



(f)



【0018】上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²⁰はG、R¹、R²で説明した置換基と同じ置換基を表す。一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

【0019】B₁及びB₂は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、又はいずれか一方が窒素原子、他方が各々-CR¹=もしくは-CR²=を表すが、各々-CR¹=、-CR²=を表すものがより好ましい。

【0020】G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリアル基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキル又はアリアルスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル又はアリアル又はヘテロ環チオ基、アルキル又はアリアルスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキル又はアリアルスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0021】Gで表される好ましい置換基としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基又はアリアル基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレ

イド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル又はアリール又はヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0022】 R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0023】 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、ヘテロ環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0024】 R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。 A 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 G で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G 、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0025】本発明の染料が水溶性染料である場合には、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 G 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン）が含まれる。

【0026】本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基

の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。前記脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

【0027】本明細書において、芳香族基はアリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。前記芳香族基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニル及び*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。

【0028】ヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環に脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環が縮合していてもよい。前記ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基及び2-フリル基が含まれる。

【0029】アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0030】アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0031】アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0032】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0033】アルキル基又はアリール基又はヘテロ環基

で置換されたアミノ基には、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基はさらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0034】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0035】アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0036】シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～12の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0037】ヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基及び無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、炭素原子数が2～12のヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0038】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基及び無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含

まれる。

【0039】アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基及び無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

10 【0040】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ及び3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

20 【0041】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

30 【0042】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0043】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

40 【0044】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、及び無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

50 【0045】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前

記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0046】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0047】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0048】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0049】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0050】アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0051】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0052】アルキル又はアリール又はヘテロ環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール、及びヘテロ環チオ基と、無置換のアルキル、アリール、及びヘテロ環チオ基としては、炭素原子数が1から12のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が

含まれる。前記アルキル、アリール、及びヘテロ環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0053】ヘテロ環オキシカルボニル基には、置換基を有するヘテロ環オキシカルボニル基及び無置換のヘテロ環オキシカルボニル基が含まれる。前記ヘテロ環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のヘテロ環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0054】ヘテロ環スルホニルアミノ基には、置換基を有するヘテロ環スルホニルアミノ基及び無置換のヘテロ環スルホニルアミノ基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のヘテロ環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0055】ヘテロ環スルホニル基には、置換基を有するヘテロ環スルホニル基及び無置換のヘテロ環スルホニル基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニル基としては、炭素原子数が1～12のヘテロ環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

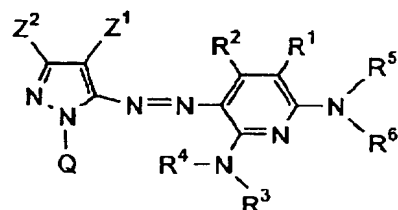
【0056】ヘテロ環スルフィニル基には、置換基を有するヘテロ環スルフィニル基及び無置換のヘテロ環スルフィニル基が含まれる。前記ヘテロ環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～12のヘテロ環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0057】本発明において、前記一般式(A-1)の構造は、下記一般式(A-2)で表されることが好ましい。一般式(A-2)

【0058】

【化5】

一般式(A-2)



【0059】一般式(A-2)中、Z¹はハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。

Z¹は σp 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0060】R¹、R²、R⁵、R⁶は一般式(A-1)と同義である。R³、R⁴は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、スルファモイル基を表わす。中でも水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル及びアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、ヘテロ環基が特に好ましい。Z²は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくはヘテロ環基を表す。Qは水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくはヘテロ環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、ヘテロ環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が挙げられる。

【0061】一般式(A-2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(A-1)で説明した置換基、G、R¹、R²で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0062】ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σp 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σp 値と σm 値があり、これらの値は多くの一般的な成

書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σp 値により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(A-1)乃至(A-2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σp 値を使用する。本発明において、 σp 値をこのような意味で使用する。

【0063】ハメット置換基定数 σp 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。ハメット σp 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。ハメット置換基定数 σp 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σp 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2、4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、及びヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル)を挙げることができる。 σp 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0064】前記一般式(A-1)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、B¹及びB²がそれぞれ-CR¹=、-CR²=であり、R¹、R²は各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ

ル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。Gとして好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアジアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。R⁵及びR⁶として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、ヘテロ環基である。ただし、R⁵及びR⁶が共に水素原子であることはない。

【0065】尚、前記一般式(A-1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0066】着色剤は水性媒体に溶けないことが必須である。着色剤は油性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒に溶解してもしなくても良いが、着色微粒子分散物の安定性や耐擦過性の点から、油性ポリマーや疎水性高沸点有機溶媒との相溶性が良いことが好ましい。

【0067】本発明で用いる着色剤は、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために酸化電位を1.0V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

【0068】酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年 Interscience Pu

blishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)に記載されている。

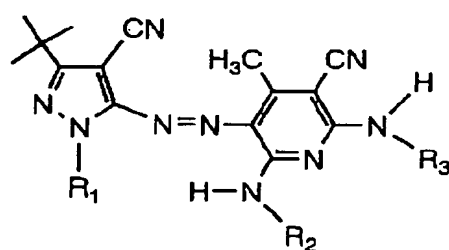
【0069】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。なお、電位を一義的に規定するため、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)で直流ポーラログラフィーにより測定した値(vs SCE)を染料の酸化電位とする。

【0070】E_{ox}の値は試料から電極への電子の移りやすさを表し、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子が移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、本発明の着色剤の骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、 σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0071】前記一般式(A-1)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0072】

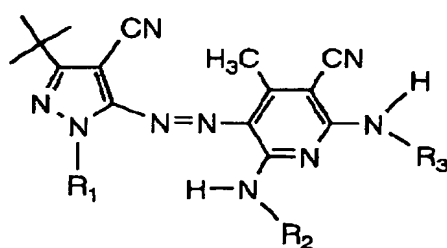
【表1】



染料	R1	R2	R3
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

【0073】

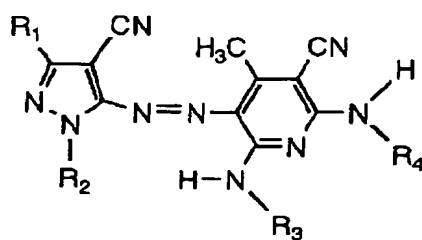
【表2】



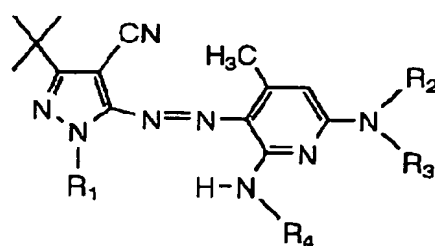
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0074】

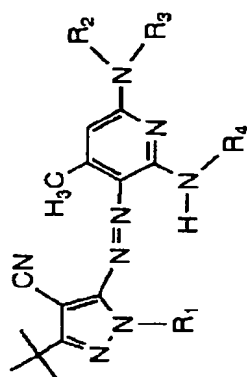
【表3】



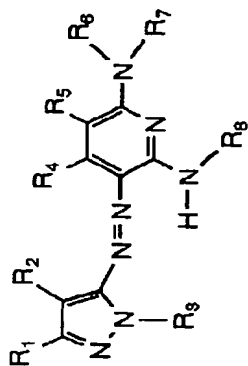
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-16				
a-17		-SO ₂ CH ₃		
a-18		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-19				
a-20		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)

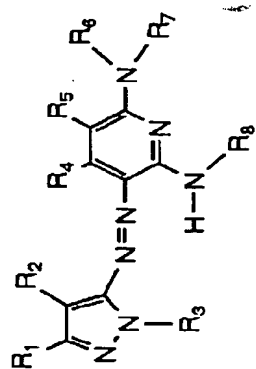


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-21				
a-22				
a-23				
a-24				
a-25				



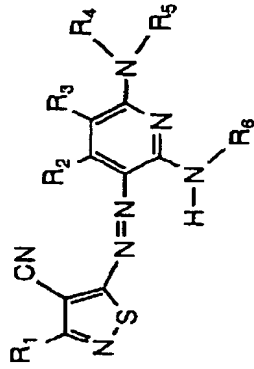
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-30		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-31		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (l)	COCH ₃
a-32		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-33		CN		H	H			SO ₂ CH ₃

【表 7】

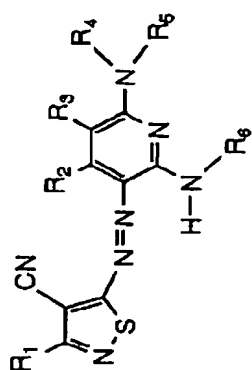


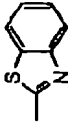
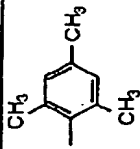
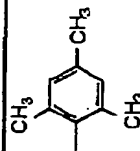

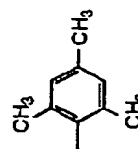
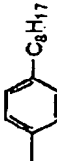
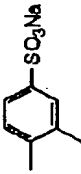
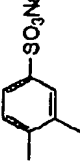
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-34		Br		H	CONH ₂			
a-35		CN		CH ₃	H			
a-36		CN		CH ₃	CN	H		

【表8】



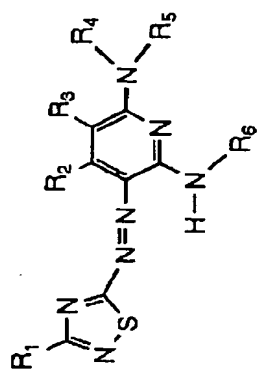
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

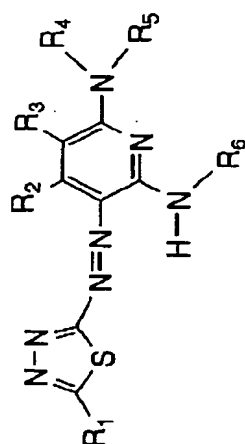
【 0 0 8 1 】

【表 10】

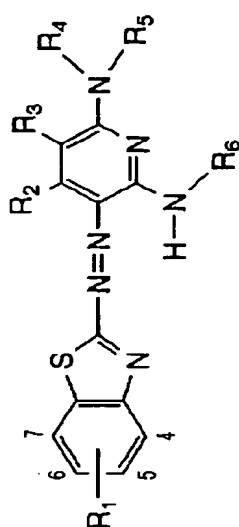


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			

【表 11】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (l)	C ₈ H ₁₇ (l)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		

【0084】—その他の着色剤—

前記着色剤以外の着色剤として、従来公知の着色剤を用いることができる。その他の着色剤は水性媒体に溶けないことが必須である。その他の着色剤は油性溶媒に溶解してもしなくても良いが、着色微粒子分散物の安定性が高いことから、油性溶媒に溶解して水性高沸点有機溶媒との相溶性が良いことが好ましい。その他の着色剤の例としては以下のものを挙げる事ができる。

【0085】適用できるイエロー着色剤としては、任意

のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン着色剤；例えばベンジリデン着色剤やモノメチンオキシノール着色剤等のようなメチン着色剤；例えばナフトキノン着色剤、アントラキノン着色剤等のようなキノン系着色剤などがあり、これ以外の着色剤種としてはキノフタロン着色剤、ニトロ・ニトロソ着

色剤、アクリジン着色剤、アクリジノン着色剤等を挙げることができる。

【0086】適用できるマゼンタ着色剤としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン着色剤；例えばアリーリデン着色剤、スチリル着色剤、メロシアンニン着色剤、オキシノール着色剤のようなメチン着色剤；ジフェニルメタン着色剤、トリフェニルメタン着色剤、キサントゲン着色剤のようなカルボニウム着色剤、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系着色剤、例えばジオキサジン着色剤等のような縮合多環系着色剤等を挙げることができる。

【0087】適用できるシアン着色剤としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン着色剤、インドフェノール着色剤あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン着色剤；シアニン着色剤、オキシノール着色剤、メロシアンニン着色剤のようなポリメチン着色剤；ジフェニルメタン着色剤、トリフェニルメタン着色剤、キサントゲン着色剤のようなカルボニウム着色剤；フタロシアンニン着色剤；アントラキノニン着色剤；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤、インジゴ・チオインジゴ着色剤を挙げることができる。

【0088】前記の各着色剤は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。

【0089】なかでも、以下のイエロー、マゼンタ、シアンカプラーと芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体との反応により形成される着色剤を用いるのが好ましい。

【0090】イエローカプラー：米国特許3,933,501号明細書、同4,022,620号明細書、同4,326,024号明細書、同4,401,752号明細書、同4,248,961号明細書、特公昭58-10739号公報、英国特許1,425,020号明細書、同1,476,760号明細書、米国特許3,973,968号明細書、同4,314,023号明細書、同4,511,649号明細書、欧州特許249,473A号明細書、同502,424A号明細書の式(I)、(II)で表されるカプラー、同513,496A号明細書の式(1)、(2)で表されるカプラー（特に18頁のY-28）、同568,037A号明細書のクレーム1の式(I)で表されるカプラー、米国特許5,066,576号明細書のクレーム1の45～55行の一般式(I)で表されるカプラー、特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で

表されるカプラー、欧州特許498,381A1号明細書の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）、同447,969A1号明細書の4頁の式(Y)で表されるカプラー（特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁)）、米国特許4,476,219号明細書のクレーム7の36～58行の式(II)～(IV)で表されるカプラー（特にII-17,19(クレーム17)、II-24(クレーム19)）。

【0091】マゼンタカプラー：米国特許4,310,619号明細書、同4,351,897号明細書、欧州特許73,636号明細書、米国特許3,061,432号明細書、同3,725,067号明細書、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、同No.24230(1984年6月)、特開昭60-33552号公報、同60-43659号公報、同61-72238号公報、同60-35730号公報、同55-118034号公報、同60-185951号公報、米国特許4,500,630号明細書、同4,540,654号明細書、同4,556,630号明細書、国際公開W088/04795号明細書、特開平3-39737号公報(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)、欧州特許456,257号明細書の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73,-75(139頁)、同486,965号明細書のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)、同571,959A号明細書のM-45(19頁)、特開平5-204106号公報の(M-1)(6頁)、同4-362631号公報の段落0237のM-22、米国特許3,061,432号明細書、同3,725,067号明細書に記載のカプラー。

【0092】シアンカプラー：米国特許4,052,212号明細書、同4,146,396号明細書、同4,228,233号明細書、同4,296,200号明細書、欧州特許73,636号明細書、特開平4-204843号公報のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14～16頁)；特開平4-43345号公報のC-7,10(35頁)、34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42～43頁)；特開平6-67385号公報の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラー。

【0093】油溶性ポリマー

前記油溶性ポリマーについて詳細に説明する。前記油溶性ポリマーは、特に制限はなく、従来公知のものを目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）を挙げる事が出来る。前記油溶性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散（自己乳化）型、水溶性型の何れであっても良いが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0094】前記水分散型のポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のものいずれであっても良い。前記イオン解離型のポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離基を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離基を含有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基などの非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性

の解離性基を含有するイオン解離型のポリマー、非イオン性分散性基含有型のポリマー、これらの混合型のポリマーが好ましい。

【0095】前記ビニルポリマーと前記ビニルポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開2001-181547号、特開2001-181549号に記載されている。モノマーのその他の例としては、シアノ基含有ビニルモノマー（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、カルボキシル基を有するモノマーでありポリマーを形成した場合にポリマー主鎖に直結しないモノマー（例えば、カルボキシエチルアクリレート、4-ビニル安息香酸、2-（2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボニル）プロパン酸など）が挙げられる。また、解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する連鎖移動剤や重合開始剤、イニフィーターを用いたビニルモノマーのラジカル重合や、開始剤或いは停止剤のどちらかに解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する化合物を用いたイオン重合によって高分子鎖の末端に解離性基を導入したポリマーも好ましい。前記縮合系ポリマーと前記縮合系ポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、を形成するモノマーは、特開2001-226613号広報に記載されている。

【0096】前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を1種づつ用いても良いし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、着色剤との親和性、着色剤との相溶性、分散物の安定性）に応じて、それぞれ2種以上を任意の割合で用いる事ができる。

【0097】前記油溶性ポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0098】また前記の各ポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって解離基を導入できる化合物を作用させて導入する事もできる。前記解離性基の含量としては、0.1~3.0mmol/gが好ましく、0.2~2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり、着色剤の分散に適さなくなる傾向がある。

【0099】なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

【0100】前記油溶性ポリマーの分子量(Mw)として

は、通常1000から200000であり、2000~50000が好ましい。分子量が1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000より大きい場合、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

【0101】前記油溶性ポリマーにおいて、着色剤との親和性、着色剤との相溶性の付与、優れた分散安定性付与の観点での解離基導入の容易さ等を勘案すると、特に好ましいのはビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステルである。

【0102】前記ビニルポリマーの具体例としては、特開2001-181549号記載のP-1)~P-105)が挙げられ、それ以外に、PA-1)~PA-11)を以下に列挙する。括弧内の比は質量比を意味する。前記縮合系ポリマーの具体例は、特開2001-226613号記載のP-1)~P-38)が挙げられる。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0103】PA-1) 2-カルボキシエチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート共重合体 (10:90)
PA-2) 2-カルボキシエチルアクリレート/ジフェニルアクリルアミド/イソブチルメタクリレート共重合体 (15:10:75)

PA-3) 2-カルボキシエチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート/ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート共重合体 (10:60:30)

PA-4) N-(3-カルボキシプロピル)アクリルアミド/tert-ブチルメタクリルアミド/ブチルアクリレート共重合体 (12:18:70)

PA-5) 連鎖移動剤にメルカプト酢酸を用いたポリn-ブチルメタクリレート (3.4:96.6)

PA-6) 連鎖移動剤に2-メルカプトコハク酸を用いたイソブチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体 (4:40:56)

PA-7) アクリロニトリル/メタクリロニトリル/イソプロピルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (40:40:15:5)

PA-8) ブチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート共重合体 (20:80)

PA-9) N-tert-ブチルアクリルアミド/n-ブチルメタクリレート共重合体 (50:50)

PA-10) N-tert-ブチルアクリルアミド/n-ブチルアクリレート/アクリル酸共重合体 (30:67:3)

PA-11) コハク酸モノ(アクリロイルオキシエチル)/n-ブチルメタクリレート共重合体 (15:85)

【0104】-着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色微粒子分散物は、前記着色剤と前記油溶性ポリマーとを水性媒体（少なくとも水を含む液）中に着色微粒子の形で分散させることにより製造される。

具体的には、例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記着色剤を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記着色剤とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0105】なお、前記ラテックスとは、水性媒体に不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として水性媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水性媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0106】ここで、予め前記ポリマーラテックスを作成し、これに前記着色剤を含浸する方法について説明する。この方法の第一の例は、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製する第二の工程と、前記着色剤含有液と前記ポリマーラテックスを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第二の例は、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液とを混合して着色剤微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記着色剤微粒子分散液とを混合し、着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載の方法が挙げられる。

【0107】ここで、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記着色剤と前記油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー着色剤混合液を調製する第一の工程と、前記ポリマー着色剤混合液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記着色剤含有液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液とを混合して着色剤微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記着色剤微粒子分散液と前記

ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記着色剤を分散あるいは溶解した着色剤含有液を調製し、この着色剤含有液と少なくとも水を含む液とを混合して着色剤微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油溶性ポリマーを分散あるいは溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記着色剤微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記着色剤と油溶性ポリマーに対し、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程である。

【0108】前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマーの使用量としては、前記着色剤100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。ポリマーの使用割合が10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散液中の着色剤の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕が無くなる傾向がある。

【0109】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、3～200nmが特に好ましい。粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。前記粒径、前記粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により、調整することもできる。

【0110】一有機溶剤一

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記着色剤や前記油溶性ポリマーの溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。有機溶剤は単独で用いても良いし2種以上を併用しても良い。また前記着色剤やポリマーの溶解性によっては、水との混合溶媒であっても良い。

【0111】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲であれば特に制限はないが、前記

油溶性ポリマー 100 質量部に対し、10～2000 質量部が好ましく、100～1000 質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10 質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散が難しくなる傾向があり、2000 質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0112】前記有機溶剤は、有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性及び安全衛生上の観点から有機溶剤を除去するのが好ましい。有機溶剤を除去する方法は溶剤の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この有機溶剤の除去工程は乳化直後、出来るだけ速やかに行うのが好ましい。

【0113】—添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0114】前記中和剤は、前記油溶性ポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、着色微粒子分散物の pH 調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリなどが挙げられる。

【0115】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH 4.5～10.0 となるよう添加するのが好ましく、pH 6.0～10.0 となるよう添加するのがより好ましい。

【0116】前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整などに用いられる。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が 150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が 3%以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は 3～12 であるのが好ましく、4～10 であるのがより好ましい。尚、ここで、誘電率とは 25℃における真空に対する比誘電率をいう。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第 2,322,027 号明細書、特願平 2000-78531 号明細書に記載等に記載の化合物を用いることができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、

安息香酸エステル類などが挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油溶性ポリマー 100 質量部に対し、0～1000 質量部が好ましく、0～300 質量部がより好ましい。

【0117】前記分散剤及び／又は分散安定剤は前記ポリマーラテックス、前記着色剤含有液、前記ポリマー着色剤混合液、前記着色剤微粒子分散液、前記ポリマー溶液、少なくとも水を含む液等のいずれに添加してもよいが、前記ポリマーラテックス及び／又は着色剤微粒子分散液を調製する前工程の、前記着色剤含有液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記着色剤と前記油溶性ポリマーとの合計に対し、0～100 質量%であり、0～20 質量%が好ましい。

20 【0118】—着色微粒子分散物の用途—

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0119】前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0120】（インク組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法）本発明のインク組成物、及びインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の添加剤を含有してなる。該インク組成物に含有される本発明のアゾ着色剤は、被記録材料などに対して染料、及び着色剤などとして作用する。該インク組成物は、インクや塗料などの画像形成用着色組成物として好ましく用いられる。

【0121】本発明のインクジェット記録用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式、等に好適に使用される。尚、

前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0122】—その他の添加剤—

添加剤として、水溶性有機溶剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、酸化防止剤、防霉剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等を適宜選択して適量使用することができる。これらの

10 添加剤は、特開 2001-181549 号公報などに記載されている公知の化合物を使用することができる。

【0123】水溶性有機溶剤は乾燥防止剤や浸透促進剤の目的で使用される。水溶性有機溶剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールア

20 ミン等に代表される多価アルコール類、アミルアルコール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等に代表される置換あるいは無置換の脂肪酸一価アルコール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物が挙げられる。これらのうち多価アルコール類と

30 置換あるいは無置換の脂肪酸一価アルコール類が好ましく、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコール類とがより好ましい。また上記の前記水溶性有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの水溶性有機溶剤はインク中に5~60質量%含有することが好ましく、7~50質量%含有することがさらに好ましく、10~40質量%含有することが特に好ましい。

【0124】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアールスルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩など）、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、アセチレン系ジオール（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンデ

50

シルエーテル、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物など）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0125】インクからの析出や分離が起こりにくく、発泡性が少なくいことから、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているアニオン性界面活性剤や疎水性部位の中央付近に親水性基を有するアニオン性界面活性剤、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤（例えば、2-ブチルオクタン酸のポリエチレンオキシドの片末端エステル、ウンデカン-6-オールのポリエチレンオキシド付加物など）、疎水性部位の中央付近に親水性基を有するノニオン性界面活性剤（例えば、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物（SURFYNOLシリーズ（Air Products & Chemicals社））など）が好ましく、中でも、分子量200以上1000以下のものが好ましく、分子量300以上900以下のものが更に好ましく、分子量400以上900以下のものが特に好ましい。

【0126】本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで20~60mN/mが好ましい。さらに25~45mN/mが好ましい。

【0127】本発明のインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましく、粘度を調整する目的で粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマー等があげられる。

【0128】分散剤、分散安定剤、酸化防止剤、防霉剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等の添加剤は、特開 2001-181549 号公報などに記載されている公知の化合物を使用することができる。

【0129】—被記録材—

本発明のインクを用いたインクジェット記録方法に使用される被記録材としては、普通紙、コート紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。被記録材としてコート紙を用いると、画質が向上するので好ましい。被記録材に関しては、特開 2001-181549 号公報などに記載されている。

【0130】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0131】（実施例1）

－製造例1（着色微粒子分散物（B-1）の調製）－
テトラヒドロフラン 4部、tert-ブタノール 6部、油溶性ポリマー（PA-6） 1.5部、及び着色剤（a-21） 0.5部の混合溶液に、2mol/Lの水酸化ナトリウムを油溶性ポリマーの酸が中和される量だけ徐々に加えた後、70℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら、水30部を徐々に添加し転相乳化した。この液を減圧下30℃で濃縮し、固形分16%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で22nmであった（マイクロトラックUPA150；日機装（株）社製で測定）。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する。

【0132】－製造例2（着色微粒子分散物（B-2）の調製）－

酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.5部、油溶性ポリマー（PA-1） 1.4部、着色剤（a-21） 0.6部の混合溶液を調製した。一方、前記油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.3部の混合液を調整した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下30℃で濃縮し、固形分13.3%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で82nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する。

【0133】－製造例3（着色微粒子分散物（B-3）の調製）－

酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.5部、油溶性ポリマー（PA-9） 0.8部、着色剤（a-21） 0.6部、疎水性高沸点有機溶媒（S-1） 0.4部の混合溶液を調製した。一方、前記油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナ

トリウム 0.3部の混合液を調整した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下30℃で濃縮し、不揮発分14.0%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で77nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する。

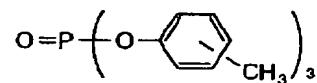
【0134】－製造例4（着色微粒子分散物（B-4）の調製）－

着色剤（a-7） 6.4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 7.0部、油溶性ポリマー（PA-10） 7.8部を疎水性高沸点有機溶媒（S-1） 5.0部、及び酢酸エチル 5.0部中に70℃にて溶解させた。この液に400部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて160部に濃縮した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で48nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-4）と略記する。

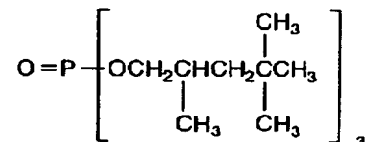
【0135】

【化6】

S-1



S-2



【0136】－製造例4～9－

製造例1の類似の方法で、製造例5を、製造例2の類似の方法で、製造例6を、製造例3の類似の方法で、製造例7から10を製造した。用いた油溶性ポリマー及び着色剤を下記表に示す。

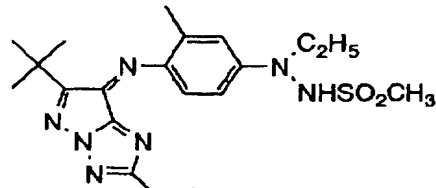
【0137】

【化7】

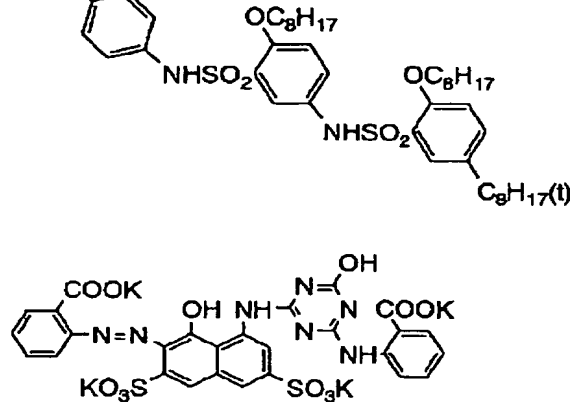
53

54

DD-1



DD-2



【0138】

* * 【表13】

製造例	油溶性ポリマー	着色剤	疎水性高沸点 有機溶媒	分散	粒径 (nm)	備考
1	PA-6	a-21	—	良好	22	(本発明)
2	PA-1	a-21	—	良好	82	(本発明)
3	PA-9	a-21	S-1	良好	77	(本発明)
4	PA-10	a-7	S-1	良好	35	(本発明)
5	P-7 ^{記1)}	a-21	—	良好	48	(本発明)
6	P-15	a-21	—	良好	78	(本発明)
7	PA-3	a-21	S-1, S-2 ^{記2)}	良好	74	(本発明)
8	PA-5	a-21	S-1, S-2 ^{記2)}	良好	70	(本発明)
9	PA-7	a-21	S-1, S-2 ^{記2)}	良好	65	(本発明)
10	PA-9	DD-1	S-1, S-2 ^{記2)}	良好	71	(比較例)

記1) 特開2001-226613号記載の化合物P-7)

記2) S-1とS-2は次の重量比で用いた。S-1:S-2=36:64

【0139】上記表の結果から明らかなように、分散性が良好で凝集が無く、粒径の小さな着色微粒子分散物が製造できる。

※＜インク01の作製＞下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク01を調製した。

【0140】【実施例2】

※

・着色微粒子分散物 (B-1)	50部
・ジエチレングリコール	8部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	2部
・グリセリン	5部
・ジエタノールアミン	1部
・ポリエチレングリコール (平均エチレンオキシド繰り返し数10)	
の方末端2-ブチルオクタン酸エステル	1g
・水	全体で100部になる量

【0141】＜インク02の作製＞前記インク01の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を、前記実施例1の製造例2で調製した着色微粒子分散物 (B-2) に代えた以外は、前記インク01の作製と同様に★

★て水性のインクジェット記録用インク02を調製した。

【0142】＜インク03の作製＞下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク03を調製した。

・着色微粒子分散物 (B-3)

50部

55

- ・ジエチレングリコール 8部
- ・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル 2部
- ・グリセリン 5部
- ・ジエタノールアミン 1部
- ・オルフィンE1010 0.8g
- ・ポリエチレングリコール (平均エチレンオキシド繰り返し数10) 0.5g
- の方末端2-ブチルオクタン酸エステル 全体で100部になる量
- ・水

【0143】＜インク04～10の作製＞前記インク03の作製において、前記着色微粒子分散物(B-3)を、前記実施例1の製造例4～10で調製した着色微粒子分散物(B-4)～(B-10)に各々代えた以外は、前記インク03の作製と同様にして水性のインクジ*

- ・水溶性着色剤DD-2 4部
- ・ジエチレングリコール 8部
- ・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル 5部
- ・グリセリン 5部
- ・ジエタノールアミン 1部
- ・ポリエチレングリコール (平均エチレンオキシド繰り返し数10) 1g
- の方末端2-ブチルオクタン酸エステル 全体で100部になる量
- ・水

【0145】－画像記録及び評価－

作製したインク01～10を、インクジェットプリンターPM-670C(EPSON(株)製)のカートリッジに充填し、同機を用いて、PPC用普通紙とインクジェットペーパーフォト光沢紙EX(富士写真フイルム(株)製)に画像を記録し、以下の評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0146】＜印刷性能評価＞カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙10枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

- A：印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。
- B：印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生した。
- C：印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0147】＜紙依存性評価＞前記フォト光沢紙に形成した画像とPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が殆どない場合をA、両画像間の差が小さい場合をB、両画像間の差が大きい場合をCとして、三段階で評価した。

【0148】＜耐水性評価＞前記画像を形成したフォト

56

*ジェット記録用インク04～10を各々調製した。

【0144】＜インク11の作製＞下記の素材を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク01を調製した。

光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0149】＜耐光性評価＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を10日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、80%未満をB、70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0150】＜オゾン耐性＞耐オゾン性については、オゾン濃度1.0ppmの条件下に試料を3日間保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し着色剤残存率を求め評価した。色素残存率が90%以上の場合をA、89～80%をB、79～70%未満をC、69～50%をD、49%未満をEとして五段階で評価した。

【0151】

【表14】

インクNo.	着色剤	印刷性能	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱堅牢性	オゾン耐性	備考
1	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
2	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
3	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
4	a-7	A	A	A	A	A	A	(本発明)
5	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
6	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
7	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
8	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
9	a-21	A	A	A	A	A	A	(本発明)
10	DD-1	A	A	A	A	A	D	(比較例)
11	DD-2	A	B	C	C	A	E	(比較例)

【0152】上記表の結果から明らかなように、実施例のインクジェット記録用インクは、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、暗熱堅牢性、オゾン耐性に優れていた。

【0153】（実施例3）以下のように4色のインクセットを作成してフルカラー画像を記録し、前記実施例2と同様にして評価を行ったところ、硬化性、色調、耐水性、耐光性の何れも優れていた。

【0154】＜マゼンタインク＞着色剤（a-21）4.2部、油性ポリマー（PA-9）7.8部を疎水性高沸点有機溶媒（S-1）5.0部、酢酸エチル50部の混合物を70℃にて加熱溶解させた後に、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.0部を加えた。この液に400部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて107部に濃縮した。得られた着色微粒子分散物63部にジエチレングリコール8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル2部、グリセリン5部、ジエタノールアミン1部、オルフィンE10100.8部、ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の方末端2-ブチルオktan酸エステル0.5部、水全体で100部になる量を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用シアンインクを調製した。

【0155】＜イエローインク＞前記シアンインクの調製において着色剤（a-21）4.2部を下記着色剤Y-1 4.5部に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてイエローインクを作成した。

【0156】＜シアンインク＞前記シアンインクの調製において着色剤（a-21）4.2部を下記着色剤C-1 6.4部に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてマゼンタインクを作成した。

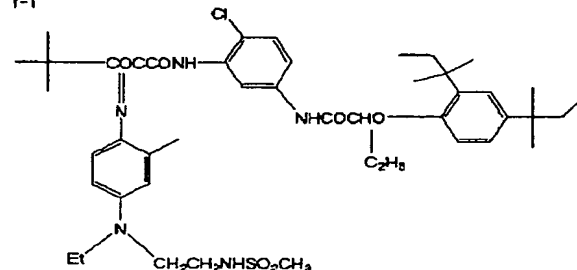
【0157】＜ブラックインク＞前記シアンインクの調製において着色剤（a-21）4.2部を着色剤（a-21）2.1部、下記着色剤Y-1 2.2部、下記着

色剤C-1 3.2部に代えた他は前記シアンインクの調製と同様にしてマゼンタインクを作成した。

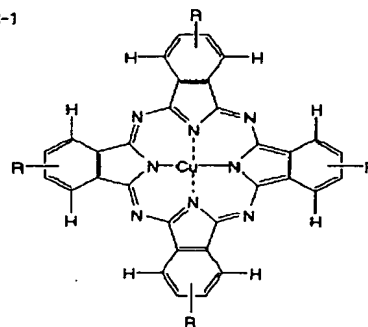
【0158】

【化8】

Y-1



C-1



【0159】（画像記録及び評価）作製したインクセットを、実施例2と同様にして評価を行った。乾燥性評価、細線の滲み評価、擦過性評価については以下の方法で評価した。

【0160】＜乾燥性評価＞画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した。
＜細線の滲み評価＞イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した。
＜耐擦過性評価＞画像印字後、30分間経時した画像について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価し、濃度変化が殆ど確認されないものを優れているとした。

【0161】実施例のインクは、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、暗熱堅牢性、乾燥性、耐擦過性評価に優れ、オゾン耐性が

良好で、細線の滲みがなく優れていた。

【0162】

【発明の効果】本発明によると、ノズル等を用いて印字等を行った際、ノズル先端で目詰まりを起こすことがな*

*く、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の耐水性、擦過性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 修
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 山之内 淳一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H086 BA01 BA53 BA56 BA59
4J039 BC40 BC49 BE02 GA24